第４講　理論化学＋無機化学④

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問**ア**〜**オ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。
$\sqrt{2}=1.41$，$\sqrt{3}=1.73$，$\sqrt{5}=2.24$

炭素の単体および化合物は，４個の価電子を隣接する原子と共有することで共有結合を形成する。一般に，分子の形状や共有結合性の結晶の構造は価電子の反発の影響を受ける。例えば，①メタン分子は４つの共有電子対の反発を最小とするために正四面体型の形状をとり，水分子は２つの共有電子対と２つの非共有電子対の反発によって折れ線型の形状となる。②ダイヤモンドは炭素原子が隣接する４個の原子と共有結合を形成した正四面体が連なった構造(図１)をとり，電気伝導性を示さない。

黒鉛は，炭素原子が隣接する３個の原子と共有結合を形成し，蜂の巣状の平面構造が積層した構造をとる。黒鉛の一層分からなるシート状の物質はグラフェンとよばれ，ダイヤモンドとは異なり電気伝導性を示す。一方，③六方晶窒化ホウ素の一層分からなるシート状の物質(h−BN シート)は，グラフェンとよく似た平面構造(図２)をもつが，電気伝導性を示さない。

炭素の同族元素であるスズは，炭素とは異なり複数の安定な酸化数(+2 と +4)を持つことから，その化合物は酸化還元反応に利用できる。例えば，④塩化スズ(Ⅱ)は還元剤やめっき剤に用いられる。スズは合金の原料としても重要で，⑤スズと鉛を主成分とするはんだは，スズと鉛のいずれの単体よりも融点が低く，他の金属とよくなじむことから金属の接合に用いられてきた。

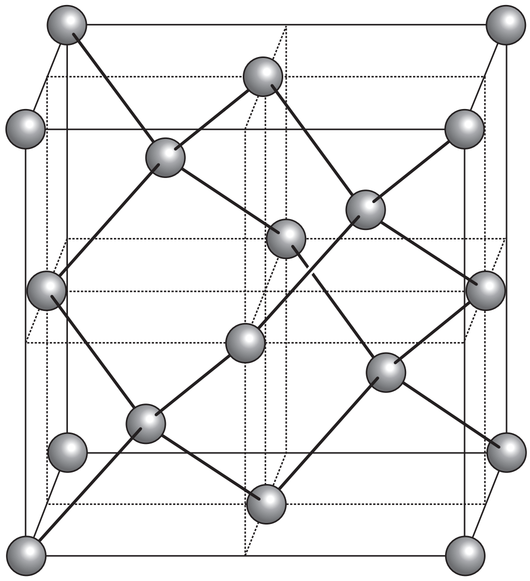


図１　ダイヤモンドの単位格子

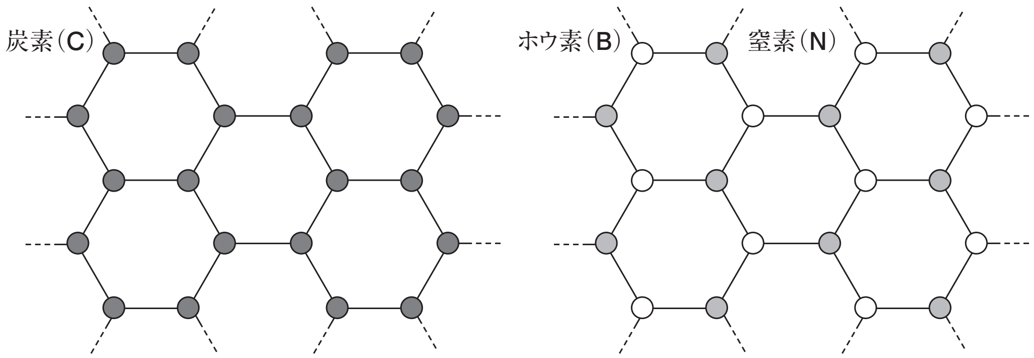


図２　グラフェン(左)とh−BNシート(右)の構造

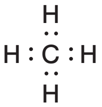
〔問〕

ア　下線部①を参考にし，以下の分子(1)〜(3)について，電子式と分子形状を表１にならってそれぞれ記せ。ただし，分子形状については語句群から選んで記せ。同じ語句を繰り返し選んでもよい。

（分子）（1）　NH_3　　（2）　CO_2　　（3）　BF_3

（語句群）【直線　折れ線　正三角形　正方形　正四面体　三角すい】

表１　メタンおよび水分子の電子式と分子形状

化学式	電子式	分子形状
CH_4		正四面体
H_2O		折れ線

イ　下線部②のダイヤモンドの単位格子において，原子を球とみなし，隣接する原子は互いに接しているとする。このとき，単位格子の体積に占める原子の体積の割合(%)を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ウ　下線部③に関して，h−BN シートが電気伝導性を示さない理由を，価電子に着目して 30 字程度で説明せよ。

エ　下線部④に関連した以下の(1)〜(5)の文で誤っているものをすべて選べ。

(1)　ニトロベンゼンに塩酸と塩化スズ(Ⅱ)を加えて加熱すると，アニリン塩酸塩が得られた。

(2)　過マンガン酸カリウムの酸性水溶液に塩酸酸性の塩化スズ(Ⅱ)水溶液を加えると，黒色の沈殿が生成した。

(3)　塩化スズ(Ⅱ)水溶液に亜鉛板を浸すと，スズが析出した。

(4)　スズをめっきした鉄板に傷を付けて放置すると，露出した鉄が赤色にさびた。

(5)　酢酸銀(Ⅰ)の酢酸酸性水溶液に塩化スズ(Ⅱ)水溶液を滴下すると，塩素ガスが発生して銀が析出した。

オ　下線部⑤に関して，1.0 kg のスズを融解した液体を溶媒とし，23 g の鉛を均一に溶かした。このスズ―鉛合金の融液を十分ゆっくり冷却すると，図３のような温度変化を示した。図３中の A で示す時間領域において，単体のスズの場合とは異なり，時間とともに温度が下がる理由を 30 字程度で説明せよ。ただし，融液から析出する固体は純粋なスズであると考えてよい。

また，凝固点が 220℃のスズ―鉛合金を得るには，1.0 kg のスズ融液に何 g の鉛を溶かせば良いかを有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

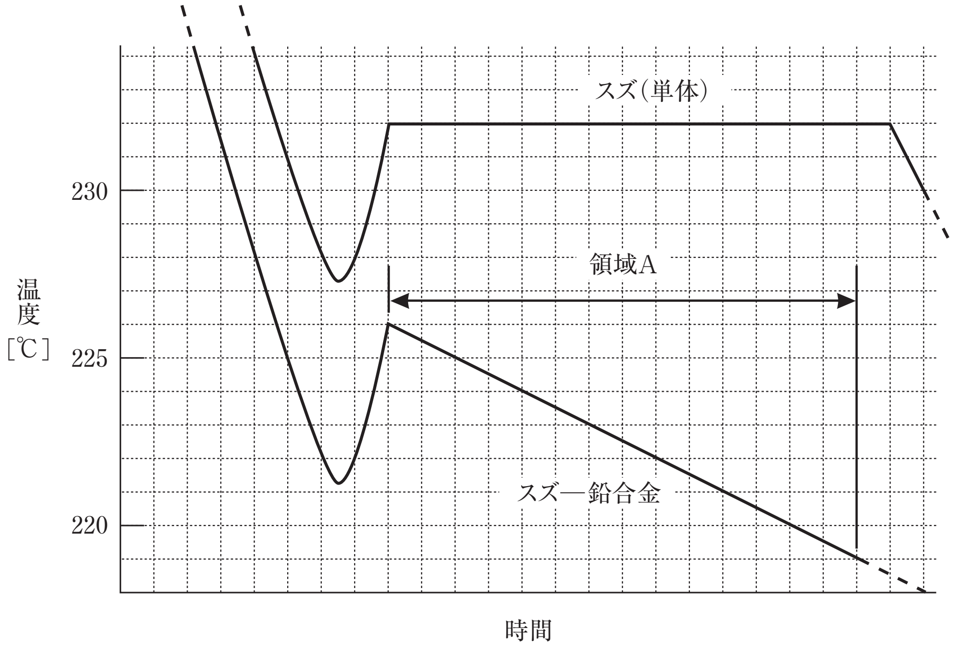
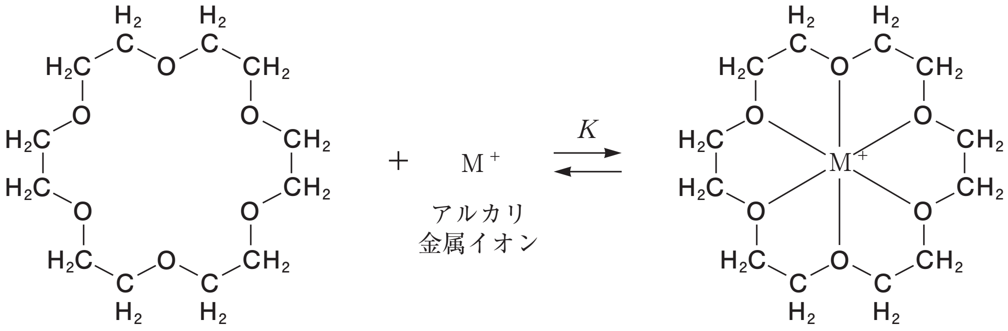


図３　単体のスズおよびスズ―鉛合金を冷却した時の温度と時間の関係

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**～**ケ**に答えよ。

周期表の中で水素を除く１族元素をアルカリ金属といい，身近な例としてリチウムやナトリウム，カリウムなどが挙げられる。アルカリ金属の結晶内での原子配列は体心立方格子であり，他の金属に比べて融点が特に低い。⑥アルカリ金属の融点が低いのは［ a ］が弱いからであり，これは金属の単位体積あたりの自由電子の密度が低いためである。また，アルカリ金属は族の下方ほど融点が［ b ］。これはアルカリ金属の［ c ］が族の下方にいくほど増大するためと説明できる。アルカリ金属を十分な量の純酸素ガス中で加熱すると，リチウムは酸化物 Li_2O，ナトリウムは過酸化物 Na_2O_2，カリウムは超酸化物 KO_2 を生じる。⑦超酸化カリウム KO_2 は二酸化炭素と反応して酸素を放出することから，避難用酸素マスクなどに活用されている。⑧アルカリ金属は水や酸素だけでなく水素とも反応し，イオン性の水素化物を生じる。例えば水素化ナトリウム NaH は，還元剤や塩基として様々な化学反応に活用されている。

アルカリ金属イオンは，酸素原子が環状に配置された王冠形の化合物であるクラウンエーテルと錯イオンを形成する。⑨図４に示すクラウンエーテル A は，溶液中でアルカリ金属イオン M^+ と錯イオン $A\cdot M^+$ を形成するが，この平衡反応はアルカリ金属イオン M^+ のイオン半径に応じて顕著に異なる平衡定数 K を示す（表２）。ここで，クラウンエーテル A と K^+ の反応の平衡定数が最大となるのは，A の空隙の大きさに対して K^+ の大きさが最適であるためと考えられている。

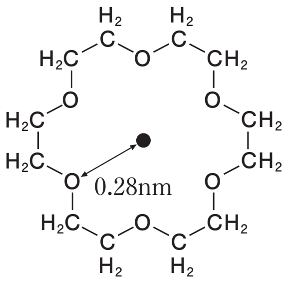
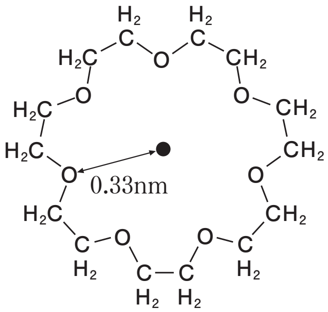


クラウンエーテルA　　　　錯イオンA･M⁺

図４　錯イオンA･M⁺が形成される反応

溶液中に存在する陰イオンや溶媒分子は省略されている。図中のKはこの反応の平衡定数を示す。

表２　クラウンエーテル A，B と各アルカリ金属イオンの反応の平衡定数 K

陽イオン(イオン半径)	平衡定数 K[L･mol^{-1}]の常用対数 $\log_{10}K$	
	 クラウンエーテルA	 クラウンエーテルB
Li^+　(0.076nm)	3.0	
Na^+　(0.095nm)	4.4	
K^+　(0.13nm)	6.0	
Rb^+　(0.15nm)	5.3	
Cs^+　(0.17nm)	4.8	

クラウンエーテル A，B 内の黒点は中心を表し，両矢印はクラウンエーテルの中心と酸素原子の中心の距離を示す。

〔問〕

カ　下線部⑥に関して，[a]～[c]に当てはまる最も適切な語句を以下より一つずつ選べ。

[a]　金属結合　共有結合　配位結合　ファンデルワールス力

[b]　高　い　　低　い

[c]　価電子数　原子半径　電気陰性度　ファンデルワールス力

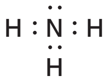
キ　下線部⑦に関して，この反応の化学反応式を記せ。また，超酸化物イオン O_2^- に含まれる全電子数を記せ。

ク　下線部⑧に関して，水素化ナトリウムを構成するナトリウムと水素のどちらが陽イオン性が強いかを答え，その理由を 30 字程度で説明せよ。また，水素化ナトリウムと水が反応する際の化学反応式を記せ。

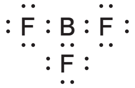
ケ　下線部⑨に関して，表２のクラウンエーテル B が錯イオン $B \cdot M^+$ を生成する反応の平衡定数が最大となるアルカリ金属イオン (Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，Cs^+) を予想せよ。また，その根拠を 100 字以内で説明せよ。必要であれば図を用いてもよい。ただし図は字数に数えない。

＜ Note ＞

第４講　解答

Ⅰ　ア　(1)　電子式： 　　分子形状：三角すい

(2)　電子式： 　　分子形状：直線

(3)　電子式： 　　分子形状：正三角形

イ　34%　(過程は講義)

ウ　窒素原子の結合に関与しない価電子が層上を移動しないため。

エ　(2), (5)

オ　温度が下がる理由：スズが凝固することで鉛の濃度が上昇し，それに伴い凝固点降下が進行するため。

溶かす鉛：69 g　(過程は講義)

Ⅱ　カ　a：金属結合　　b：低い　　c：原子半径

キ　反応式：$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 3O_2 + 2K_2CO_3$

O^{2-}に含まれる全電子数：17個

ク　陽イオン性が強い：ナトリウム　(理由は講義)

反応式：$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$

ケ　Cs^+　(根拠は講義)